

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 522 376 A1

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92110875.9

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C08F 8/14, C08F 299/00

(22) Anmeldetag: 26.06.92

(30) Priorität: 02.07.91 DE 4121811

W-6100 Darmstadt(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
13.01.93 Patentblatt 93/02

(72) Erfinder: Kerscher, Volker, Dr.  
Waldstrasse 58

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

W-6107 Reinheim(DE)

Erfinder: Sioi, Werner, Dr.

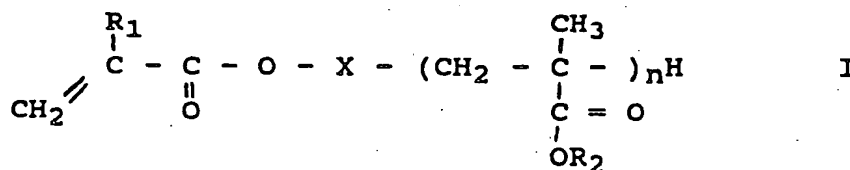
Goerdelerweg 17

(71) Anmelder: RÖHM GMBH  
Kirschenallee

W-6100 Darmstadt-Eberstadt(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyalkylmethacrylat-Macromonomeren u. ihre Verwendung zur Herstellung von Kammpolymeren.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Makromonomeren der allgemeinen Formel I



worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl

X für einen biradikalischen Rest und

R<sub>2</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß n so gemessen ist, daß das Molekulargewicht der Makromonomeren I im Bereich 500 bis 100 000 Dalton liegt,

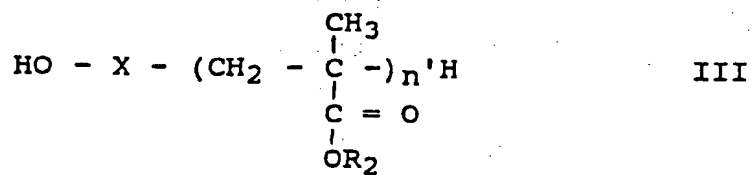
wobei man monomere Ester der Formel II



worin

R<sub>3</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht mit einem hydroxylgruppen-terminierten Polyalkylmethacrylat der Formel III

EP 0 522 376 A1



worin  
 X u.  $\text{R}_2$  die oben bezeichneten Bedeutungen besitzen mit der Maßgabe, daß n' mit n übereinstimmt unter  
 Abspaltung des Alkohols  $\text{HOR}_3$   
 umestert, wobei die Verbindung der Formel I gebildet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyalkylmethacrylat-Makromonomeren und ihre Verwendung zur Herstellung von Kammpolymeren.

#### Stand der Technik

Makromonomere stellen definitionsgemäß Polymere mit einer polymerisationsfähigen, insbesondere einer radikalisch polymerisationsfähigen Endgruppe, im Molekulargewichtsbereich 500 bis ca. 100 000, insbesondere im Bereich 2 000 bis 50 000 dar.

Die Herstellung von Makromonomeren wird in der Literatur eingehend beschrieben (P.F. Rempp, E. Franta, Adv. Polym. Sci. 58, 1 (1984); K. Albrecht, W. Wunderlich, Angew. Makromol. Chem. 145/146, 89 - 100 (1986); H. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 2nd Ed. Vol. 9, 195 - 204, J. Wiley & Sons 1987; P. Rempp, E. Franta, P. Masson and P. Lutz, Progr. Colloid & Polymer Sci. 72, 112 - 118 (1986)); P. Rempp et al., Makromol. Chem., Rapid Commun. 3, 499 - 504 (1982); T. Corner, Advances in Polymer Science 62, 95 - 141 (1984), Paul F. Rempp and Emile Franta, Advances in Polymer Science 58, 1 - 50 (1984); Yves Gnanou, Pierre Lutz, Makromol. Chem. 190, 577 - 588 (1989), Y. Tsukahara et al., Macromolecules 22, 1546 - 1552 (1989), Y. Tsukahara et al., Polym. J. 21, 377 - 391 (1989), DE-P 27 23 905.

Makromonomere sind bekanntlich über anionische und kationische "Living polymerization" und über radikalische Polymerisation zugänglich, wobei die polymerisationsfähige Endgruppe gewöhnlich bei Initiierung oder beim Kettenabbruch eingeführt wird, bzw. durch eine nachfolgende chemische Umsetzung.

Eine weitere interessante Möglichkeit zur Herstellung der Makromonomeren bietet das Verfahren der "Group Transfer Polymerization" (GTP; vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2nd. Ed. Vol. 7, 580 - 588, J. Wiley & Sons 1987).

Die Bestimmung der Molekulargewichte geschieht durch Gelpermeationschromatographie (vgl. H.F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Technology 2nd Ed. Vol. 10, 1 - 19, D. Wiley & Sons, 1987).

Die Bestimmung der Glasstemperatur  $T_g$  wird nach E.A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, New York 1981 bzw. Vieweg-Esser, Kunststoff-Handbuch Vol., IX, Polymethacrylate, pp. 333 - 340, Carl Hanser Verlag 1975, vorgenommen.

In der DE-A 39 02 653 werden Elastomere auf Acrylatbasis beschrieben, die zu mindestens 40 und bis zu 100 Gew.-% aus einem oder mehreren Copolymerisaten mit einem Molekulargewicht größer als 50 000 Dalton, aufgebaut aus Acrylatomonomeren zu 50 - 95 Gew.-% und Makromonomeren, bestehend aus einer vinylischen Gruppe und damit kovalent verbunden, einer Polyvinyleinheit, ausgewählt aus der Gruppe der Acrylate und Methacrylate und der gegebenenfalls substituierten Styrole mit einer Glasstemperatur  $T_g$  von mindestens 60 Grad C, und einem Molekulargewicht von 500 bis 100 000 Dalton, bestehen.

Ein Verfahren zur Herstellung von Kammpolymeren wird in EP-Application 357 036 beschrieben. Ebenso sind Pfropfpolymeren mit Kammstruktur in DE-P27 23 905 mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung der Monomeren dargestellt.

#### Aufgabe und Lösung

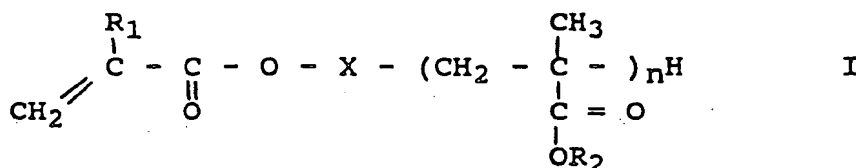
Die Herstellungsverfahren für Makromonomere wie sie dem Stand der Technik entnommen werden können, führen in der Regel nach einsichtigen chemischen Mechanismen zunächst zu Produkten, mit reaktiven bzw. aktivierbaren Gruppen, die gegebenenfalls in Anlehnung an übliche organische Umsetzungen chemisch modifiziert werden können (und somit die eigentlichen Makromonomeren bilden). Die vorhandene Variationsbreite wird primär durch die Natur der reaktiven bzw. aktivierbaren Gruppen aber auch bis zu einem gewissen Grad durch die Natur der Monomereinheiten im Verband bestimmt. Als eine solche reaktive Gruppe kann z.B. die OH-Gruppe fungieren, die sich mit geeigneten acylierenden Agentien, die polymerisationsfähige Einheiten enthalten, wie z.B. einem Isocyanat-substituierten (Meth)acrylsäurealkylester, oder mit (Meth)acrylsäureanhydrid in eine endständige Monomerfunktion umwandeln läßt.

Die acylierenden Systeme sind - wie aus der organischen Synthese bekannt - relativ reaktiv, verlangen in der Regel eine sorgfältig kontrollierte Reaktionsführung meist in inerten Medien und selbst dann können Nebenreaktionen nicht eindeutig ausgeschlossen werden.

Es bestand daher die Aufgabe nach Wegen zu suchen, auf denen sich Makromonomere in möglichst schonender Art und Weise und mit guten Ausbeuten herstellen ließen. Es wurde nun gefunden, daß sich bestimmte Makromonomer-Typen überraschenderweise nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung äußerst vorteilhaft gewinnen lassen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Makromonomeren der allgemei-

nen Formel I



worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl

X für einen biradikalischen Rest und

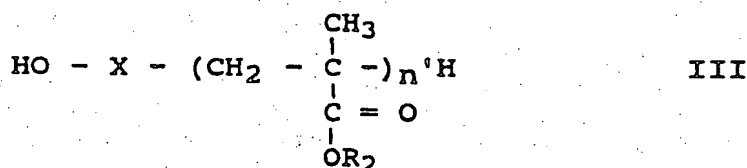
R<sub>2</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß n so gemessen ist, daß das Molekulargewicht der Makromonomeren I im Bereich 500 bis 100 000 Dalton liegt,

wobei man monomere Ester der Formel II



worin

R<sub>3</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht mit einem hydroxylgruppen-terminierten Polyalkylmethacrylat der Formel III



worin

X u. R<sub>2</sub> die oben bezeichneten Bedeutungen besitzen mit der Maßgabe, daß n' mit n übereinstimmt unter Abspaltung des Alkohols HOR<sub>3</sub>

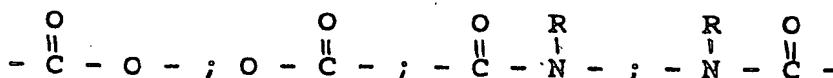
umestert, wobei die Verbindung der Formel I gebildet wird.

Das Ergebnis des vorliegenden Verfahrens ist umso bemerkenswerter als die Estergruppen



in I bzw. III nicht oder nur in vernachlässigbar geringem Maße angegriffen werden.

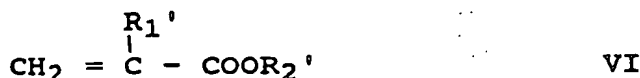
Vorzugsweise steht der biradikalische Rest X für eine mindestens zwei- und bis 30-gliedrige Kohlenwasserstoff-Kette, vorzugsweise mit einer -S-Brücke direkt anschließend an den polymeren Teil von I, wobei gegebenenfalls bis 9 Kohlenstoffglieder durch Ethersauerstoff ersetzt sein können. Ferner kann im Rest X die Kette noch durch funktionelle Rest der Formel



worin R für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 - 8 Kohlenstoffatomen steht, oder einen Phenylrest unterbrochen sein.

Die Makromonomeren der Formel I lassen sich in äußerst interessanter Art und Weise zu Kammpolymeren umsetzen.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dabei die Copolymerisation der Makromonomeren der Formel I mit (Meth)acrylsäureestern der Formel VI

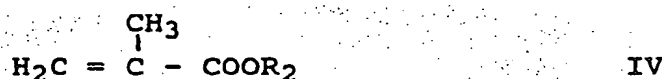


worin  $\text{R}_2'$  für einen Alkylrest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 - 24 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}_1'$  für Wasserstoff oder Methyl steht, in Gegenwart eines Initiators IN. Die Polymerisation wird als Substanzpolymerisation oder vorzugsweise als Lösungspolymerisation beispielsweise in einem Ester wie Butylacetat durchgeführt. Der Zusatz des Initiators IN geschieht in den an sich üblichen Mengen, vorzugsweise in Portionen beispielsweise insgesamt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere ca. 0,1 Gew.-% beispielsweise gelöst in einem aliphatischen Lösungsmittel oder in den Monomeren steht.

#### A. Herstellung der hydroxylgruppen-terminierten Polyalkylmethacrylate III

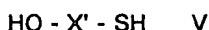
Die Herstellung der Polymeren III schließt sich vorteilhaft an radikalische Polymerisationsverfahren des Standes der Technik an (vgl. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen", Springer-Verlag, Berlin 1967).

Man kann beispielsweise so vorgehen, daß man die Monomeren der allgemeinen Formel IV



worin  $\text{R}_2$  die oben bezeichnete Bedeutung besitzt, in einem üblichen Polymerisations-Reaktor, der mit Rührer, Kühlmantel, Rückflußkühler, Thermometer und Eintropf-Vorrichtung versehen ist, auf eine geeignete Temperatur - als Richtwert sei etwa  $90 \pm 5$  Grad C angegeben - erwärmt, wobei zweckmäßig unter einem Schutzgas wie z.B. Argon, Stickstoff u.ä. gearbeitet wird.

Nach Erreichen der vorbestimmten Temperatur wird ein bifunktionelles Agens  $\text{HX} - \text{OH}$  zugesetzt, dessen Kette X die oben bezeichneten Bedeutungen besitzt und das eine terminale OH-Gruppe enthält, und das somit beispielsweise der Formel V entspricht



worin  $\text{X}'$  für einen gegebenenfalls durch eine oder bis zu 9 Ethersauerstoffbrücken unterbrochenen, gegebenenfalls alkylsubstituierten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Kette steht, mit der Maßgabe, daß in der Kette mindestens zwei Kohlenstoffatome zwischen jeweils zwei Heteroatomen stehen sollen. Die Alkylsubstituenten sollen dabei 1 - 6 Kohlenstoffatome aufweisen

Die Verbindung der Formel V kann demnach auch sekundäre bzw. cyclische Alkohole bezeichnen. Genannt seien als Verbindungen der Formel V z.B. das 2-Mercaptoethanol, das 3-Mercaptopropanol, das 4-Mercaptobutanol, trans-2-Mercapto-Cyclohexanol.

Nach Zugabe des bifunktionellen, hydroxygruppenhaltigen Agens in Mengen von 0,5 bis 10 Mol.-% bezogen auf die vorgelegte monomere Verbindung der Formel IV bringt man durch Zusatz von Initiatoren IN zweckmäßig gelöst in einer geringen Menge der Monomeren IV in Mengen von 0,001 bis 0,2 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, die Polymerisation in Gang.

Als Initiatoren IN setzt man in diesem Fall zweckmäßig solche ein, die innerhalb von 10 Stunden bei Temperaturen von  $45 \pm 5$  Grad C zur Hälfte zerfallen. (Vgl. H.F. Mark et al. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 2nd Ed., Vol. II, pg. 2, J. Wiley & Sons; J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd. Ed. II/1. J. Wiley & Sons 1989).

Genannt seien z.B. tert. Butyl-Peracylverbindungen wie tert. Butylperneodecanat, tert. Amylperneodecanoat, tert. Butyl-2,2-diethylperbutyrat u.ä.

In der Regel setzt die Polymerisation umgehend ein, wobei die Temperatur im Reaktor gewöhnlich stark ansteigt, beispielsweise in den Bereich  $95 - 98$  Grad C gelangt. Zweckmäßig wartet man ab, bis die Innentemperatur wieder fällt, worauf man vorteilhaft aus zwei verschiedenen Tropftrichtern innerhalb

mehrerer Stunden, beispielsweise innerhalb von 4 Stunden einerseits eine weitere Portion des gewählten Initiators IN im Monomeren der Formel IV gelöst und andererseits eine weitere Portion der Verbindung der Formel V zugibt. Die Temperatur wird bei Zugabe zweckmäßig im Bereich 94 - 98 Grad C gehalten, daran anschließend etwa 20 Minuten bei 96 - 98 Grad C. Anschließend beginnt man die Endpolymerisationsphase, gekennzeichnet durch tropfenweise Zugabe weiteren Initiators IN, vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel wie Toluol, innerhalb einiger Stunden, beispielsweise innerhalb 4 Stunden. Abschließend kann man zweckmäßig noch Stabilisatoren zusetzen, beispielsweise vom Typ der sterisch gehinderten Amine (HALS) z.B. das Bis-2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylsebacat in den üblichen Mengen, etwa 0,01 Gew.-% bezogen auf die Monomeren, vorzugsweise gelöst in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol. Anschließend kühlt man auf Raumtemperatur ab und gewinnt das Polymerisat als Feststoff beispielsweise durch Ausfällen mit einem Nicht-Lösemittel wie beispielsweise Methanol.

Alternativ zur Isolierung durch Fällung kann der Feststoff auch durch Entgasung auf dem Extruder gewonnen werden.

Die Herstellung der hydroxylgruppen-terminierten Polyalkylmethacrylate kann aber auch einfach durch langsame Polymerisation in Substanz (z.B. in Hostaphan® Beuteln) mit geringer Konzentration an Initiator (z.B. AIBN) erfolgen (z.B. 96 Stunden bei 50 Grad C). Siehe hierzu DE-A 39 02 653 oder K. Albrecht et al. Makromol. Chem. 145/146, 89 - 100 (1986)).

Auch andere Formen der Polymerisation, z.B. eine Lösungspolymerisation ist möglich, wobei in aller Regel darauf geachtet wird, daß das Verhältnis von eingesetztem Initiator zu eingesetztem Regler im Bereich 1 : 10 bis 1 : 10 000 (bevorzugt 1 : 20 bis 1 : 1 000) liegt (Gewichtsteile).

#### B. Herstellung der Methacryloyl-terminierten Makromonomere der Formel I

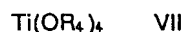
Vorteilhaft verwendet man zur Herstellung der Makromonomeren der Formel I einen Rundkolben, ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider und Siedekapillare zum Einleiten getrockneter Luft.

In dieser Apparatur löst man die vorbestimmte Menge an der Verbindung der Formel III in einer hinreichenden Menge des Monomeren der Formel II.

Während nach der Reaktionsgleichung äquimolare Mengen der Reaktanden miteinander reagieren, empfiehlt sich unter praktischen Gesichtspunkten die Anwendung eines Überschusses an den Monomeren der Formel II, der vom 1,5-fachen bis zum 1 000-fachen molaren Überschuß reichen kann. Verwendet man nur geringe molare Überschüsse an Monomeren der Formel II empfiehlt sich die zusätzliche Verwendung eines Lösungsmittels aus der Gruppe der niedrigsiedenden Aromaten, Alkylaromaten oder Ester.

Vorzugsweise benutzt man die Monomerkomponente II gleichzeitig als Reaktionsmedium, d.h. man setzt die Verbindung III in Anteilen von ca. 10 - 30 Gew.-% in den Monomeren der Formel II ein. Zweckmäßig verwendet man gleichzeitig an sich bekannte Stabilisatoren, beispielsweise vom Typ der sterisch gehinderten Phenole wie z.B. 4-Methyl-2,6-di-tert.butylphenol oder der aromatischen Diamine wie o-Phenylendiamin (vg. Ullmanns Encyclopädie der Techn. Chemie, 4. Auflage Bd. 15, S. 260 VC 1978) an. Als Anhalt seien 0,01 - 0,5 Gew.-% bezogen auf die Verbindungen der Formel II genannt.

Im allgemeinen verfährt man so, daß man das Reaktionsgemisch solange zum Sieden erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Zweckmäßig gibt man dann den Umesterungskatalysator, vorzugsweise einen Orthotitansäureester (vgl. GB-A 960 005, GB-A 962 928), insbesondere der Formel VII



worin  $\text{R}_4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen (bevorzugt 1 - 6 Kohlenstoffatomen) steht, insbesondere Isopropyl-Titanat in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Verbindung II ein.

Anschließend erhitzt man zweckmäßig wiederum einige Stunden, beispielsweise ca. 3 Stunden zum Sieden, läßt dann auf ca. 85 Grad C abkühlen und tropft eine geringe Menge Wasser, etwa das ca. 1,7-fache des eingesetzten Katalysators zu.

Der Ansatz wird nach dem Erkalten zweckmäßig filtriert, beispielsweise über einen Druckfilter und so von entstandenen Niederschlägen befreit. Man kann nun das klare farblose Filtrat z.B. am Reaktionsverdampfer bis zur Trockne einengen. Eine weitere Reinigung kann beispielsweise durch Lösen in einem geeigneten Lösungsmittel wie z.B. Aceton und durch Fällern mittels Eintropfen in eine größere Menge Wasser, etwa das vierfache des eingesetzten Monomeren II bewirkt werden.

Man saugt das abgeschiedene Material ab und kann es z.B. im Umluft-Trockenschrank etwa bei ca. 60 Grad C trocknen.

## C. Verwendung der Makromonomeren der Formel I zur Herstellung von Kammpolymeren

Zur Synthese der Kammpolymeren verwendet man zweckmäßig einen mit Schutzgaseinleitung, Kühlmantel, Thermometer und Rührwiderstandsmesser ausgestatteten Rührreaktor, wobei unter einem inerten Schutzgas wie Argon gearbeitet werden sollte.

Man gibt dazu 10 - 90 Gewichtsteile (bevorzugt 15 - 50, besonders bevorzugt 20 - 40) der Monomeren der Formel I mit ca. 90 - 10 (bevorzugt 50 - 85, besonders bevorzugt 90 - 60) Gewichtsteile eines Monomeren der Formel VI in einem geeigneten inerten Lösungsmittel wie z.B. Butylacetat und erwärmt bis zur Zerfallstemperatur des Initiators IN, bei Verwendung von tert. Butylperneodecanoat z.B. auf 50 Grad C

Man gibt nun den Initiator IN vorzugsweise in ca. 75 %-iger Lösung in einem inerten Lösungsmittel auf einmal oder in Portionen zu. Man hält die Temperatur im Reaktor durch Kühlen unter 60 Grad C. Zum Verlauf der Polymerisation vgl. DE-A 39 02 653. Nach insgesamt ca. 8 Stunden Polymerisationsdauer wird durch zweckmäßige Zugabe eines Stabilisators vom HALS-Typ die Polymerisation beendet, worauf das Polymer durch Ausfällen, beispielsweise mit einer größeren Menge Methanol oder alternativ durch Entgasung im Extruder isoliert werden kann.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

## BEISPIELE

## A. Synthese der Hydroxylgruppenterminierten Polymethylmethacrylate der Formel III

## Beispiel A-1:

200 g Methylmethacrylat werden in einem 2 l Reaktor mit Kühlmantel, Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer auf 90 Grad C erwärmt. Zur Inertisierung wird Argon eingeleitet. Wenn die Innentemperatur 90 Grad C erreicht hat, werden 4 g Mercaptoethanol zugesetzt. Danach wird die Polymerisation durch Zugabe von 0,04 g t-Butylperneodecanoat (75 %-ig in Aliphaten) gelöst in 10 g Methylmethacrylat gestartet.

Die Polymerisation beginnt sofort, dabei steigt die Temperatur innerhalb von 5 Minuten im Reaktionsgefäß auf ca. 95 Grad C - 98 Grad C, wenn die Innentemperatur wieder fällt, werden gleichzeitig aus 2 verschiedenen Tropftrichtern innerhalb von 4 Stunden zudosiert:

0,4 g	t-Butylperneodecanoat gelöst in	
780,0 g	Methylmethacrylat	Tropftrichter 1
16,0 g	Mercaptoethanol	Tropftrichter 2

Die Temperatur im Reaktor wird dabei im Bereich von 94 - 98 Grad C gehalten. Danach wird 20 Minuten bei ca. 96 - 98 Grad C gehalten.

Danach wird eine Lösung von 0,5 g t-Butylperoxyneodecanoat in 250 g Toluol innerhalb von 4 Stunden bei 96 - 98 Grad C zudosiert (Endpolymerisation). Schließlich werden 0,02 g Tinuvin ® 770 in 250 g Toluol zur Stabilisierung zugesetzt, es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und als Feststoff durch Ausfällen in Methanol gewonnen.

Beispielsweise erhält man 660 g eines farblosen, spröden Polymeren.

J = 11,3 ml/g.

## B. Herstellung der Methacryloyl-terminierten Macromonomeren der Formel I

## Beispiele B-1 bis B-3

## Verwendete Apparatur:

2-l-Vierhalsrundkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Wasserabscheider, Siedekapillare zum Einleiten getrockneter Luft.

## Durchführung:

# EP 0 522 376 A1

In der oben beschriebenen Apparatur löst man die angegebene Menge an Hydroxy-terminiertem Polymethylmethacrylat der Formel III gemäß Beispiel A (vgl. Tabelle 1) zusammen mit 1 g 4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol in 1 000 g des angegebenen (Meth)acrylsäureesters und erhitzt so lange zum Sieden, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Anschließend werden 12 ml Isopropyltitanat zugegeben. Man erhitzt  
5 weitere 3 Stunden zum Sieden, läßt dann auf 88 Grad C abkühlen und tropft 20 ml Wasser zu. Der völlig erkaltete Rückstand wird durch Filtration über einen Druckfilter (Filterschicht Seitz S 500) von dem entstandenen Niederschlag befreit. Das klare, farblose Filtrat wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingeeengt. Den entstandenen Rückstand löst man in 700 ml Aceton und fällen das Makromonome  
10 re der Formel I durch Eintropfen in 4 l Wasser aus. Das gefällte Material wird abfiltriert und im Umlufttrockenschrank bei 60 Grad C getrocknet.



T A B E L L E 1

Beispiel Nr.	Substanz der Formel	Reaktanden Verbindung der Formel II	Verbindung der Formel II (g)	Molgewicht nach MW	SEC U	Ausbeute %	Endgruppengehalt nach <sup>1</sup> H-NMR
B-1	III I	Methylmethacrylat	140	20 400 11 200	8 910 6 420	1,29 0,74	1,5 Mol % = MN = 6 800
B-2	III I	Butylacrylat	120	20 400 15 500	8 910 6 390	1,29 1,43	100 % *
B-3	III I	Butylacrylat	100	10 900 11 300	5 220 5 540	1,08 1,03	2,0 Mol % = MN = 5 000

\* Produkt wurde nicht als Feststoff isoliert sondern durch Abdestillieren des überschüssigen Butylacrylats als Lösung des Produkts in Butylacrylat mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 % gewonnen.

\*\* Durch Einengen bis zur Trockene isoliert. Nicht durch Umfüllen gereinigt.

<sup>1</sup>H-NMR : Gerät XL 200 Varian, Messungen in CCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel; Tetramethylsilan als innerer Standard, Messtemperatur: 22 Grad C

SEC: ("size-exclusion chromatography"): Gerät Waters 150 C, Eluent: Tetrahydrofuran,

Säulen: vernetztes Polystyrol (Porengröße: 500 Å + 10<sup>4</sup>Å), Messtemperatur 35 Grad C, Eichung durch PMMA-Standardproben, Flußgeschwindigkeit 1ml/in.

## C. Verwendung der Makromonomeren der Formel I zur Synthese von Kammpolymeren

### Beispiel C-1

In einem Rührreaktor mit Schutzgaseinleitung, Kühlmantel und Rührwiderstandsmessung werden unter Argon

96 g	Makromonomeres gemäß Beispiel B-1
224 g	Butylacrylat
480 g	Butylacetat

vorgelegt und auf 51 Grad C erwärmt.

Es werden 0,1 g einer 75 %igen Lösung t-Butylperoxyneodecanoat (als Initiator) in Aliphaten zur Initiierung zugesetzt, nach 3 1/2 Stunden wurden weitere 0,2 g Initiator zugesetzt.

Die Temperatur im Reaktor wird durch Kühlen unter 60 Grad C gehalten. Nach insgesamt 8 Stunden Polymerisationsdauer wird durch Zugabe von 0,1 g Tinuvin 770 in 500 g Butylacetat die Polymerisation beendet und das Polymere durch Ausfällen in 15 l Methanol isoliert.

Alternativ kann das Polymere durch Entgasung mittels Extruder isoliert werden. Nach dem Trocknen erhält man ein klares, dehnbares, zähes Polymer.

J = 331 ml/g

Das Polymere hat eine Reißspannung  $\delta_R = 11,5$  MPa und eine Reißdehnung von 433 %. ( $\epsilon_R$ ).

#### Beispiel C2

327 g der Makromonomerlösung in Butylacrylat gemäß Beispiel B-2 bestehend aus 30 Gew.-% Makromonomeren und 70 Gew.-% Butylacrylat werden mit 560 g Butylacetat verdünnt und unter Argon auf 51 Grad C erwärmt.

Die Polymerisation wird durch wiederholte Zugabe von t-Butylperneodecanoat (75 %-ig in Aliphaten) (0,2g bei Beginn, 0,2 g nach 40 min, 0,2 g nach 60 min und 0,2 g nach 80 min). initiiert. Nach 3 Stunden erreicht die Innentemperatur ca. 60 Grad C.

Nach 7 Stunden ist die Innentemperatur wieder auf 53 Grad C gefallen, der Rührwiderstand ist deutlich angestiegen.

Zur Beendigung der Polymerisation werden 0,1 g Tinuvin<sup>R</sup> 770 in 500 g Butylacetat zugesetzt.

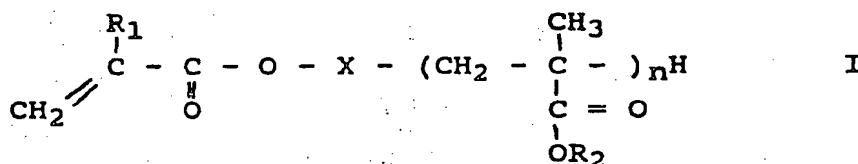
Zur Fällung in Methanol wird mit weiteren 500 g Butylacetat verdünnt.

Man erhält eine leicht gelbliche, klare zähes Polymerisat.

J = 289 ml/g,  $\delta_R = 9,4$  MPa,  $\epsilon_R = 590$  %.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Makromonomeren der allgemeinen Formel I



worin

R<sub>1</sub> für Wasserstoff oder Methyl

X für einen biradikalischen Rest und

R<sub>2</sub> für einen Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß n so gemessen ist, daß das Molekulargewicht der Makromonomeren I im Bereich 500 bis 100 000 Dalton liegt,

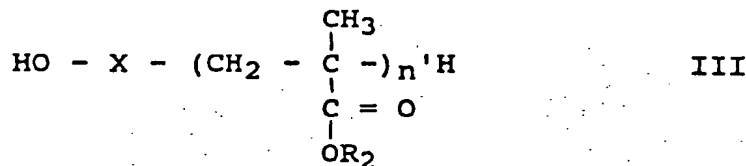
dadurch gekennzeichnet,

daß man monomere Ester der Formel II



5 worin

$R_3$  für einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht mit einem hydroxylgruppen-terminierten Polyalkylmethacrylat der Formel III



10 worin

X u.  $R_2$  die oben bezeichneten Bedeutungen besitzen mit der Maßgabe, daß  $n'$  mit  $n$  übereinstimmt unter Abspaltung des Alkohols  $\text{HOR}_3$  umestert, wobei die Verbindung der Formel I gebildet wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Umesterungskatalysator einen Ortho-Titansäureester einsetzt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Umesterungskatalysator Isopropyltitanat einsetzt.
4. Verwendung der Makromonomeren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Kammpolymeren.
5. Verwendung der Makromonomeren zur Herstellung von Kammpolymeren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Umesterung eingesetzten Monomeren im Verfahren gemäß Anspruch 1 wenigstens 10 Gew.-% des zu bildenden Kammpolymeren ausmachen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 0875

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 287 019 (W. R. GRACE & CO) * Ansprüche 1-5 * ---	1	C08F8/14 C08F299/00
A	EP-A-0 248 574 (SOKEN KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) * das ganze Dokument * ---	1	
A	EP-A-0 291 662 (BASF LACKE + FARBEN AG) * Seite 6, Zeile 19 - Zeile 32; Ansprüche 1-18 * ---	1	
A	FR-A-2 096 023 (RICHMOND) * Seite 3, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 14 * * Seite 6, Zeile 30 - Seite 8, Zeile 31; Anspruch 1 * ---	1	
A	FR-A-2 352 008 (CPC INTERNATIONAL INC.) * Ansprüche 1-61 * ---	1	
A,D	& DE-A-2 352 008 ---		
A,D	EP-A-0 357 036 (MITSUBISHI RAYON CO. LTD) * Ansprüche 1-13 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25 SEPTEMBER 1992	Prüfer PERMENTIER W.A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			